

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000012043 A

(43) Date of publication of application: 14.01.00

(51) Int. Cl.

H01M 4/92

H01M 8/02

H01M 8/10

(21) Application number: 11117327

(71) Applicant: NE CHEMCAT CORP

(22) Date of filing: 23.04.99

(72) Inventor: ITO MASARU
SATO JUNJI

(30) Priority: 23.04.98 JP 10129510

(54) ELECTRODE CATALYST FOR SOLID
HIGH-POLYMER ELECTROLYTE-TYPE FUEL
CELL, AND ELECTRODE, ELECTROLYTE
FILM/ELECTRODE JUNCTION BODY AND SOLID
HIGH-POLYMER ELECTROLYTE-TYPE FUEL
CELL USING THE CATALYST

of a metal on a carrier, to enlarge the specific surface area of the metal, and thereby to enhance activity per catalyst weight, the crystal grain element size of both a cubic solid solution alloy of platinum and ruthenium, and hexagonal ruthenium, when measured by powder-method X-ray diffraction, is set preferably 10 to 100 angstroms, and more preferably, 10 to 80 angstroms. Moreover preferably, the total amount of platinum and ruthenium carried by a conductive carbon carrier is set 10 to 80 wt.%, and more preferably, 20 to 60%. As the conductive carbon, a carbon powder, such as carbon black, acetylene black, and graphite is used, and its specific surface area is desirably 100 to 1,300 m²/g.

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode catalyst having superior poison resistance with respect to carbon monoxide by causing conductive carbon to carry a cubic solid solution alloy of platinum and ruthenium, and hexagonal ruthenium which has a specified crystal element grain size.

SOLUTION: In order to improve the dispersed state

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

一ボン粉末を被水性樹脂と共にスラリーまたはペーストとし、これを樹脂処理された支持材材の一方の端に塗布して、導電性カーボン粉末と被水性樹脂が混合されたカーボン粉末層を形成する。さらに前記電極膜を、高分子電解質粒子と混合してスラリーまたはペースト子電解質粒子と混合してスラリーまたはペーストとし、これを上記のカーボン粉末層上に塗布し、室温で乾燥後、6.0～1.0°Cで乾燥して、電極膜および高分子電解質粒子を含む触媒層を形成する。前記電極膜および高分子電解質粒子を含む触媒層をカーボン粉末層上に形成させる別な方法として、前記電極膜を被水性樹脂と共にスラリーまたはペーストとし、これをカーボン粉末層上に塗布した後、予め調製した高分子電解質粒子の溶液を含ませるか、または塗布する。次に、この塗布物を室温で乾燥後、6.0～1.0°Cで乾燥する。
【0021】上記の製造方法において、カーボン粉末層を省いて、触媒層を直接、被水性樹脂された支持材材上に形成させてもよい。この場合は、触媒層に被水性樹脂を添加するのが好ましい。上記の塗布方法としては、スプレー法、蘸塗法、ロールコーター法、印刷法等が適用できる。支持材材の厚さは、通常5.0～40.0μmであり、好みくは1.50～3.50μmである。カーボン粉末層の厚さは、通常1.0μm以下であり、好みくは7.0μm以下である。触媒層の厚さは、通常5.12.0μmであり、好みくは1.0～7.0μmである。こうして製造された本発明の電極は、固体高分子電解質型燃料電池のアノード電極およびカソード電極、好みくはアーノード電極として使用することができる。また、本発明の電極をアノード電極とし、カソード電極に別の電極、例えば、白金を単独で想定した導電性カーボン触媒を用いた電極を使用することもできる。
【0022】固体高分子電解質型燃料電池用電解質膜—電極接合体
本発明の電解質膜—電極接合体は、固体高分子電解質膜の両面に、電極触媒層および高分子電解質粒子を含む触媒層と導電性多孔質支持材材とをこの順に重ねて構成される。両面の触媒層または一方の触媒層は、本発明の電極に使用される触媒層である。従って、この電解質膜—電極接合体は、固体高分子電解質膜の両面に本発明の前記電極を形成した形態でもよいし、固体高分子電解質膜の一方の面に本発明の電極を形成し、他方の面に本発明の電極以外の電極を形成した形態でもよい。ここで使用される固体高分子電解質膜は、通常、樹脂にスルホン酸基やカルボキシル基等の陽イオン交換基を有する高分子からなる膜である。電解質膜の高分子の具体例としては、前述した導電性高分子と同様なものが挙げられる。これらの中で、バーフォロスルホン酸重合体の膜として市販されているナフィオン112、115、117（デュポン社製）やカーピド×EW900（旭化成社製）が好適に使用される。

[0023] 本発明の電解質膜-電極複合体の方法によることはできる。例えば、固体高分子電解質膜の一方の面にだけ本発明の電極を形成する場合は、本発明の電極の触媒層面を固体高分子電解質膜の表面と重ね合わせ、プレスで圧着して製造される。また固体高分子電解質膜の両面に本発明の電極を形成する場合は、固体高分子電解質膜の両面に本発明の電極を形成し、他方の面に本発明の電極以外の電極を形成する場合は、固体高分子電解質膜の一方の面に上記のように本発明の電極を重ね合わせ、プレスで圧着して製造すればよい。

[0024] 本発明の電解質膜-電極複合体の他の製造方法として、例えば固体高分子電解質膜の一方の面または両面に本発明の触媒および高分子電解質粒子を含む触媒層を形成し、次に、この触媒層上に導水処理された固体高分子電解質膜を重ね合わせた後、プレスで圧着する方法が挙げられる。必要に応じて、支持基材を重ね合わせる形態に子孫電極性力-アーボン粉末と含むカーボン粉未層を形成していくともよい。

[0025] 固体高分子電解質膜の一方の面または両面に本発明の触媒と高分子電解質粒子とを含む触媒層を形成させる方法としては、例えば本発明の触媒と高分子電解質粒子とを混合し、必要に応じてさらに造孔材を添付して、スライ-またはペーストとし、これを固体高分子電解質膜の一方の面または両面に塗布し、並温で固結後、60～100°Cで乾燥する方法が挙げられる。造孔材を用いた場合は、触媒層を形成した後、簡易に造孔材を水等の溶媒に溶解させることにより、造孔材を除去すれども触媒層を形成することができる。並温で乾燥する方法には特に制約はなく、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、ロールローター法等を用いることができる。造孔材としては、例えば、炭酸アンモニウムやボリビニルアルコール等が使用できる。

[0026] このようにして製造された本発明の電解質膜-電極複合体においては、一方の電極がアーボン電極、他方の電極がカソード電極となる。固体高分子電解質膜の一方の面においては、接合された本発明の電極がアーボン電極、他方の電極がカソード電極となる。固体高分子電解質膜の両面に本発明の電極を形成し、他方の表面に本発明の電極以外の電極を形成することができる。この場合、例は白金を並並で接合した導電性カーボン触媒を用いた電極をカソード電極とし、本発明の電極をアーボン電極として使用するのが好ましい。

本発明の電解質膜電極の各力が、
兼ねたアーチ配向して
の燃焼性の
透過性の
さのガラフ
ためのか
できる。
脂製の
製のシーリ
重合体を
002は、ガラス
る面を、ソ
さらに排
固定す
からなれ
流路（ド
ドガス）を
接続し、
レータ
件の反応
する。本
カーリ
電器質膜
を、また
の燃料料
よい。

001本
案に対
象を維持
媒を保
池では、
で相持
電極に、
0mV
6Vと
中にお
密度が
0mV
をアノ
では、
は10
留ま
001

固体高分子電解質型燃料電池は、本発明の前記電極接合体のアーノード電極およびカソード電極をスルガ板層（支持材）に、それぞれ、集電板をノードガス分配板およびカソードガス分配板を構成される。ガス分配板としては、従来この種電極で使用しているものと同様である。例えばガス不燃性耐力一ホン板の片面の所望部分に、所望範囲内にガス分配用の溝を形成し、その周間にガスシールのスリット部を設けた集電板を兼ねたものが使用される。ガスシール用のガスケットとしては、フッ素樹脂シール用のOリング等が使用できる。

2.8.1 本発明の燃料電池（単電池）を作製するには、ガス分配板を2枚用意し、各ガス分配板の溝を有する単電池用電極一電解質一電極接合体のアーノードおよびカソードの各々のオースチニット鋼板に接するようにめ合わせ、一方にはアーノードガスを通させ、他方にはカソードガス分配板を、ガス供給用口およびガス出口を設けた金属板、例えばステンレス板で挟み、これらはよい。また、ガス不透過性の緻密な炭素材料であるセバーラーターバイポーラー板の両面に反応ガスを通させる）を設けて、隣接する電池を直列に並べて積層電池を構成することができる。更に、セバーラーの中に冷媒水を敷設電池堆に隣接し、電池反応部に発熱の燃料電池を遮断する、熱回収を図ることもできる。

2.9 本発明の燃料電池は、アーノードおよびカソードの各電極のガス供給口に加熱水蒸気を通して、膜を加温しながら、カソードに空気または酸素を供給する。アーノードに改質ガス（アルコール、炭酸水素等）を改質して得られた水素富化ガス）を供給すれば、

2.9.1 本発明の燃料電池は、電極触媒の一酸化炭素吸着性が優れているので、高い直流電力ができるという特徴を有する。例えば銀炭素の電極触媒を用いた固体高分子燃料電池、カーボン電極に空気を、また例えば白金を用出した導電性カーボンの電極触媒を用いたアーノード電極に酸素を供給すると、5%以上低下する。これに対して、本発明の電極触媒一酸化炭素を含まない水素ガスを供給すると、5%の電圧に使用した固体高分子電解質型燃料電池改質ガス中の一酸化炭素濃度が数十ppm、時に0.0 ppmを超えても端子電圧の低下は数十MVに達しない。

するが、本説明はこれら的是論所に限らず、他のものにおいても断りのない限り「屈光」を示す。

実験例 1

(1) P_t 相持カーボン粉末の調製

BET比表面積 2.5 m²/g のアセチレンブラック (電気化学工業社製C-2550) 5.0 g を脱イオン水 1 L (1リットル) に投入してスラリーとした。次に、これに氷酢酸 1.0 m l (ミリリットル) を加え、搅拌しながら加热し、95°Cで1時間搅拌した。冷却後、過剰な氷酢酸を脱イオン水により洗浄後の水の pH が 7 に至るまで洗浄した。このカーボンを脱イオン水 2 L に投入してスラリーとし、これに冰酢酸 1.4 m l を加え、搅拌しながら P_t 3.3 S を含む氷酸化白金のアンミニン水溶液 1.0 m l を1時間に亘って滴下した。次に、このスラリー液を加热し、95°Cで 9.9% 蛍光率 9.4 m l の脱イオン水溶液 3.30 m l を30分間に亘って滴下した。滴下終了後、スラリー液をさらに30分間搅拌した。その後、スラリー液を室温まで冷却し、過剰した後、残渣を脱イオン水で洗浄した。得られたケーキを真空乾燥機で粉碎し、95°Cで16時間烘焼した後、得られた粉末を P_t 相持カーボン粉末を得た。

(2) P_t -Ru 相持カーボン-触媒の調製

(1) で得た 4.0% P_t 相持カーボン粉末 3.8 g を脱イオン水 2.7 L に投入してスラリーとした。スラリーを搅拌しながら、Ru 1.7 g を含む盐酸カルテニウムの脱イオン水溶液 3.40 m l を1.5分間に亘って滴下した。次に、このスラリー液に 2.5% 液酸水素ナトリウム水溶液 1.0 m l を1時間に亘って滴下し、液の pH を 7 に調整した後、5.0°Cに加热し、この温度で 3.0 分間保持した。ついで、これに飽和ヒドラジン 1.2-6.8 g を含む脱イオン水溶液 5.00 m l を3.0分間に亘って滴下した。その後、液を室温まで冷却し、残渣を脱イオン水で洗浄した後、得られたケーキを真空乾燥機で 95°C で 16 時間乾燥した後、窒素ガス気流中で粉碎し、次に、1.0 g 鮎脂光水素 (殻状窒素) 気流中、8.5 0°C で 1 時間加熱し、3.3% P_t -1.7% Ru 相持カーボン-触媒 (ハイドロ化) を得た。この触媒を XRD で測定したところ、2.0 $\text{A} = 3.9, 8.$ に本合金の (111) 回折ピークが、2.0 $\text{A} = 4.3, 9.5.$ に六方晶 Ru の (101) 回折ピークが得られた。前者の回折ピークと後者の回折ピークとのビーカー強度比は 2 : 1 であった。本合金および六方晶 Ru の結晶品性は、それぞれ 5.0 オンシストローム、8.5 オンシストロームであった。また、この触媒を X 線電子分光法で測定したところ、 R_u 3 d 5 / 2 のビークが 2.80 eV 附近に出現し、Ru は金属状態にあると推定された。

[0032] 実験例 2

(1) P_t 相持カーボン粉末の調製

[実施例]以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、「%」は特に断りのない限り「重量%」を示す。

15		
アノード触媒	単電池内の接合体	分極(mV)
A-1(本合金:Ru=2:1)	MAE-1	7.3
A-2(本合金:Ru=1:2.5)	MAE-2	6.2
A-3(本合金:Ru=3:1)	MAE-3	8.1
A-4(本合金:Ru=1:1.5)	MAE-4	7.7
C-1(Pt單純)	MCE-1	4.00
C-2(Pt-Ru合金単純)	MCE-2	1.25
C-3(Pt+担持炭素RuO ₂)	MCE-3	1.97

16		
(注) 実施例(A-1～A-4)の触媒の結晶構造は、XRD測定による本合金の回折ピークと六方晶Ruの回折ピークとのピーク強度比を示す。比較例(C-1～C-3)の触媒の括弧内は、担持される金属の状態を示す。	表1から、本発明の電極触媒を用いたアノード電極を用いて作製された単電池は、分極が著しく小さく、一般化炭素に対する優れた耐酸性を有することを示した。	【図1】 実施例2で調製した電極触媒のX線回折図である。
Ru	Ru	【図1】
Ru(001)	Ru(001)	
43.94°	43.94°	
39.94°	39.94°	
36.32°	36.32°	
42.10°	42.10°	
立方面	立方面	
Pt-Ru 合金 (III)	Pt-Ru 合金 (III)	
28	28	

(注) 実施例(A-1～A-4)の触媒の結晶構造は、XRD測定による本合金の回折ピークと六方晶Ruの回折ピークとのピーク強度比を示す。比較例(C-1～C-3)の触媒の括弧内は、担持される金属の状態を示す。

表1から、本発明の電極触媒を用いたアノード電極を用いて作製された単電池は、分極が著しく小さく、一般化炭素に対する優れた耐酸性を有することを示した。

【図1】 実施例2で調製した電極触媒のX線回折図である。

*電極触媒は、一般化炭素に対し優れた耐酸性を有する。このため、燃料電池に接続される燃料改質系において一般化炭素を除去する負担が大幅に軽減され、燃料改質系を簡素で小型化することができる。また、燃料電池を用いる輸送手段の駆動力として経済的効果が大きい。

【図1】 実施例2で調製した電極触媒のX線回折図である。

